

**Polymerization of fluorinated copolymers**

Patent Number: ☐ US5281680  
Publication date: 1994-01-25  
Inventor(s): GROT WALTHER G [US]  
Applicant(s): DU PONT [US]  
Requested Patent: ☐ JP6322034  
Application Number: US19930004620 19930114  
Priority Number(s): US19930004620 19930114  
IPC Classification: C08F12/30  
EC Classification: C08F214/26D  
Equivalents: ☐ EP0606842

---

**Abstract**

---

The invention is a process for the nonaqueous polymerization of tetrafluoroethylene with functional fluorinated comonomers. The process uses low TFE to comonomer ratios to form copolymers with high molecular weight and low melt flow. The copolymers are useful as membranes in electrolytic cells or fuel cells.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-322034

(43) 公開日 平成6年(1994)11月22日

|                            |      |        |     |        |
|----------------------------|------|--------|-----|--------|
| (51) Int. Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 F 214/26             | MKQ  |        |     |        |
| 2/14                       | MBA  |        |     |        |

審査請求 有 請求項の数3 F D (全 7 頁)

|              |                  |          |  |
|--------------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願平5-351015      | (71) 出願人 | 390023674<br>イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・<br>アンド・カンパニー<br>E. I. DU PONT DE NEMO<br>URS AND COMPANY<br>アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ<br>ントン、マーケット・ストリート 1007 |
| (22) 出願日     | 平成5年(1993)12月28日 | (72) 発明者 | バルター・グスタフ・グロト<br>アメリカ合衆国ペンシルベニア州19317チ<br>ヤズフォード・パイロンコート4  |
| (31) 優先権主張番号 | 0 0 4 6 2 0      | (74) 代理人 | 弁理士 小田島 平吉 (外1名)   |
| (32) 優先日     | 1993年1月14日       |          |  |
| (33) 優先権主張国  | 米国 (US)          |          |  |

(54) 【発明の名称】 フッ素化共重合体の重合

(57) 【要約】

【構成】 本発明は、テトラフルオロエチレン (TFE) と官能性のフッ素化共重合単量体との非水共重合に関するものである。本件方法は、TFE と式  $CF_2 = C F O (C F_2 C F (C F_2)_n O)_m C F_2 C F_2 S O_2 F$  ( $n = 0$  または  $1$ ) の共重合単量体との、 $2.1:1$  ないし  $5.6:1$  の TFE 対共重合単量体比での非水共重合工程を使用する。

【効果】 本件方法により高分子量の、熔融流動性の低い共重合体を得られる。本件共重合体は電解セルまたは燃料電池における膜として有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラフルオロエチレン（“TFE”）と式中の  $n$  が 0 または 1 である式  $CF_2 = CFO(CF_2CF(CF_3)O)_nCF_2CF_2SO_2F$  を有する共重合単量体との、非テロゲン性溶媒中での、0 - 70 重量パーセントの溶媒と可溶性開始剤との存在下における、上記の開始剤の分解に適した温度における、TFE と共重合単量体とを約 280 - 1100 kPa の範囲の TFE 圧で攪乱する、2.1:1 ないし 5.6:1 の TFE 対共重合単量体比を有する非水共重合工程を含むフッ素化共重合体の製造方法。

【請求項2】 3.6:1 ないし 5.6:1 の TFE 対共重合単量体比と 270°C において 30 g/10 分未満の熔融流動性とを有する TFE と式  $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$  を有する共重合単量体との共重合体。

【請求項3】 3.0:1 ないし 4.6:1 の TFE 対共重合単量体比と 270°C において 30 g/10 分未満の熔融流動性とを有する TFE と式  $CF_2 = CFOCF_2CF_2SO_2F$  を有する共重合単量体との共重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の分野】 本発明は、イオン交換基を有するフッ素化共重合体の製造方法、およびこの方法により製造される共重合体に関するものである。より特定的には、本発明はテトラフルオロエチレン（“TFE”）と種々の官能性の過フッ素化共重合単量体  $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$ （本件明細書中では以下“（A）”と呼ぶ）および/または  $CF_2 = CFOCF_2CF_2SO_2F$ （本件明細書中では以下“（B）”と呼ぶ）との、高い分子量、低い TFE 対共重合単量体比、および低い熔融流動性を有する重合体を形成する非水性塊状重合または溶液重合に関するものである。この種の重合体は、クロロアルカリ電池のような電気分解電池および燃料電池におけるフィルムまたは膜として有用である。本件フィルムまたは膜は、低い電気抵抗と良好な物理的性質とを示す。

## 【0002】

【発明の背景】 電気分解電池または燃料電池に使用するためにイオン交換膜を製造することは公知である。このイオン交換膜は陽極室を陰極室から分離し、電解質を実質的に通過させず、イオンは選択的に通過させる。

【0003】 イオン交換膜は、イオン交換基としてカルボン酸基またはスルホン酸基を有するフッ素化重合体から便宜に組み立てることができる。本発明は、スルホン酸基を有するフッ素化重合体のみを取り扱う。

【0004】 スルホン酸基を含有するフルオロ重合体は優れた熱抵抗性と化学的抵抗性（アルカリ抵抗性、酸抵抗性、塩素抵抗性等）とを有する。たとえば、フルオロ重合体は電気分解に対して、またアルカリ電気分解中の

電気分解生成物に対して実質的に不活性であり、さらに液体および気体に対して実質的に非透過性であって、これが長時間の安定な作動を可能にしている。

【0005】 スルホン酸型のフッ素化共重合体から製造した膜は、これを使用する装置の物理的要求に合致する物理的な完全性と強度とを有するべきである。電気化学的装置、たとえば電気分解電池においては、膜に対する物理的要求は電池の型および電池の構造に応じて異なる。たとえば、ある種の電池においては電極（陰極および陽極）は相互にかなり離れて置かれ、2 個の電極間に置かれた膜を有する。この種の電池の構造においては、膜は多かれ少なかれ自立性のフィルムとして機能する。この種の自立性の膜フィルムは、一般には強化されてその強度を増大させている。一般的に使用される強化材料には、織った粗布および不規則に分散した繊維の形状の種々の材料が含まれるが、支持されている場合にも、この膜はなお一定の最低レベルの物理的完全性を有していなければならない。これに反する場合には、この膜は破壊されてその有用性を失う。

【0006】 イオン性フルオロ重合体の物理的完全性は、そのフルオロ重合体が含有する水分または溶媒の量により大幅に左右される。たとえば過剰に膨潤するスルホン酸フルオロ重合体はかなりの量の水または溶媒を吸収するので、ゲル様になって未膨潤のスルホン酸フルオロ重合体との比較でその物理的完全性を大幅に失う傾向を有する。特定のイオン性フルオロ重合体の膨潤レベル（水分吸収レベル）はまた、温度および環境によっても左右される。膜の物理的完全性はその熔融流動性を測定して予測することができる。すなわち、低い熔融流動性を有する膜はより大きな物理的完全性を有する。

【0007】 スルホン酸フルオロ重合体の膜としての有用性の決定に関連する他の事項は、与えられた応用面における化学的な要求である。たとえば、スルホン酸から形成されたクロロアルカリ電池中の膜は、電気伝導度およびアニオン排除能力という好ましくは満足すべき 2 種の厳密な基準を有する。この種の条件下での使用のために選択したスルホン酸フルオロ重合体は通常は、当量重量と水分吸収量との双方の影響を受ける重合体の電気伝導度と、水和のレベル、すなわち、スルホン酸フルオロ重合体中の官能基 1 個あたりの水和の程度により大幅に左右される重合体の水酸化物イオン排除能力との間の兼ね合いを基準としている。水酸化物イオンの膜通過を最少化するのが望ましいこれらの環境下では、電気伝導度を最大化するように設計された膜より高い当量重量を有するスルホン酸フルオロ重合体を選択される。したがってフルオロ重合体の熔融流動性は、この特定の用途のフルオロ重合体の選択における唯一の決定因子ではあり得ない。

【0008】 一般に、イオン交換容量を増加させる場合にはフッ素化重合体の分子量を低下させるが、これがフ

フィルムまたは膜の物理的強度を犠牲にする。したがって、物理的完全性をなお維持しながら高いイオン伝導度を有するフルオロ重合体を持つことが極めて有利であろう。

【0009】約 800 以下の当量重量を有するスルホン酸フルオロ重合体は一般に、種々の電気化学的な応用面におけるフィルムとして有用である。約 800 の当量重量以下では膜の水分吸収量が増加し、膜の物理的完全性は低下する。約 750 以下ではあるが通常は約 500 以下ではない当量重量を有するスルホン酸フルオロ重合体は一般に、イオン伝導度が主要な関心事であって、物理的要求が最少限に留まる応用面に有用である。

【0010】所望の諸特性を有するスルホン酸共重合体は、TFE とスルホン酸官能基を含有する種々のパーフルオロオレフィンとの重合により製造することができる。TFE とスルホン酸官能基を含有する種々のパーフルオロオレフィンとの、電気分解電池におけるフィルムまたは膜として有用な重合体を生成する共重合は、当業界において周知されている。先行技術の重合法には、溶液重合、水性重合、分散重合、塊状重合、熱重合、および放射線誘起重合が含まれる。

【0011】先行技術は TFE と共重合単量体 (A) との重合に言及している。たとえば TFE と共重合単量体 (A) との共重合体から形成させた、 $-SO_3H$  形状において 1000 の当量重量を有する、水中で 30 分間煮沸した膜の水分吸収量は約 45 % である。この膜の物理的完全性は、特にクロロアルカリ電気分解電池の過酷な環境中では貧弱である。

【0012】先行技術は、TFE と共重合単量体 (B) とのフルオロ重合体を製造するための乳化重合にも言及している。一つの文献は、約 3.6:1 の比の TFE と共重合単量体 (B) との共重合体を開示している。この重合体は、市販の TFE 共重合体のものと比較して極めて高い 95 % の水分吸収量を有し、膜を強靱な、弾性的なものにしている。この膜の物理的完全性は貧弱である。2.86 対 1 の TFE/(B) から製造した当量重量 564 のフィルムは、水中で 30 分間煮沸したのちに 646 % の水分吸収量を有し、結果として極めて低いモジュラスと極めて貧弱な物理的完全性を有する。

【0013】TFE と共重合単量体 (B) との溶液 (非水) 重合による共重合は先行技術において言及されているが、例示されたことはない。低い TFE 対共重合単量体 (B) 比においては、他の重合法により製造した共重合体が極めて高い水分吸収量を示している。

【0014】耐久性、引裂き強度および高いモジュラスのような良好な物理的性質を与えるには、低い熔融流動性と高い分子量とを有するフィルムを持つことが望ましい。このことは、燃料電池に使用する未強化フィルムに特に望ましい。本発明以前には、低い熔融流動性と高い

分子量とは高い当量重量 (これは高い TFE/(A) 比または TFE/(B) 比を用いて達成される) においてはじめて達成された。この種の高い TFE 比は望ましくない高いイオン抵抗の原因となる。これは、燃料電池の膜に関して特に不利である。TFE/(A) または TFE/(B) のフルオロ重合体をクロロアルカリ電池の膜の 1 層または 2 層以上の層に使用する場合には、低い抵抗、低い粘着性、および良好な引裂き強度を有することも望ましい。

10 【0015】本発明は、スルホン酸型のイオン交換基を有するフッ素化重合体の、特に高い分子量、高いイオン交換容量、良好な耐久性、高い強度、低い熔融流動性および低い粘着性を有するフッ素化重合体の有利な製造方法を提供する。

【0016】結果として、所望のフッ素化重合体はフッ素化オレフィンとスルホン酸型の官能基を有するフッ素化単量体との、不活性有機溶媒の存在下における、またはその不存在での共重合により得られることが見いだされた。

20 【0017】

【発明の概要】本発明は、TFE と式中の  $n$  が 0 または 1 である式  $CF_2 = CFO(CF_2CF\{CF_3\}O)_n$ 、 $CF_2CF_2SO_2F$  の共重合単量体との非水塊状共重合法または溶液共重合法である。この反応は非テロゲン性溶媒中で、0 - 70 重量パーセントの溶媒を可溶性開始剤とともに用いて、選択した開始剤の分解に適した温度で、好ましくは約 35°C ないし 60°C で実行する。この溶液を 280 - 1100 kPa の範囲の TFE 圧で撹拌し、3.6:1 ないし 5.6:1 の TFE 対共重合単量体比を有する共重合体を製造するのに十分な共重合単量体を用いて約 800 - 1000 の当量重量を有する重合体を得る。溶媒を使用しない場合には、共重合単量体の TFE に対する比は 2.1 対 1 ないし 4.6 対 1 であり、 $n = 1$  の場合には約 650 - 900 の、 $n = 0$  の場合には約 484 - 734 の当量重量が得られる。塊状重合、すなわち、いかなる溶媒をも使用しない重合は、共重合体の抽出工程なしに有利に実行することができる。得られる重合体は有利には 270°C において 30 g/10 分未満の熔融流動性を有する。

40 【0018】本件方法は、電気分解電池または燃料電池におけるフィルムまたは膜としての使用に魅力的な共重合体を製造するという利点を有している。本件方法で得られる膜は、良好な強度および耐久性、ならびに低い電気抵抗を有する。

【0019】発明の詳細な記述本発明は、TFE と式中の  $n$  が 0 または 1 である式  $CF_2 = CFO(CF_2CF\{CF_3\}O)_n$ 、 $CF_2CF_2SO_2F$  の共重合単量体との非水塊状共重合法または溶液共重合法である。この反応は非テロゲン性溶媒中で、0 - 70 重量パーセントの溶媒を可溶性開始剤とともに用いて、選択した開始剤の

分解に適した温度で、好ましくは約 35℃ ないし 60℃ で実行する。

【0020】溶液重合から誘導された共重合体は高い分子量と低い熔融流動性とを有し、一方では高いイオン交換容量を維持している。この共重合体の当量重量は、T\*  
TFE：共重合単量体のモル比

2.1  
3.6  
4.6  
5.6

重合体の実際の当量重量は、反応条件に応じて若干変化し得る。

【0021】重合段階における 2 種の単量体が TFE とフッ素化スルホン酸共重合単量体とであるので、通常の重合反応においては重合段階中の TFE 対共重合単量体の比が生成した重合体中の TFE 対共重合単量体の比を決定する。さらに、重合工程において単量体の濃度が増加した場合に、より高い当量重量（一般にはより低い熔融流動性が得られる）が生ずる。

【0022】重合中に溶媒を使用するならば、これは実質的に非テロゲン性のものでなければならない。これは、溶媒が成長しつつある重合体と十分反応し得る原子をほとんど含有せず、溶媒が最終生成物の当量重量を所望の範囲以下に減少させないことを意味する。若干テロゲン性の溶媒を使用する場合には、重合反応中により高い単量体濃度とより低い溶媒濃度とを使用することにより、この欠点を減少させることができる。

【0023】テロゲン活性は、適当な溶媒の選択において正しく考慮しなければならない一つの因子である。もちろん、入手可能性、経費、および沸点（好ましくは 35-100℃）も考慮しなければならない。若干の実施例はクロロフルオロカーボン溶媒を使用しているが、ここでは、クロロフルオロカーボンが有害であると考えられているように、溶媒が大気中のオゾン層を損傷させないことが強く好ましい。加えて、これがなければ過フッ素化溶媒であるものに結合している塩素原子と水素原子とは、特に、多いものでなく、かつ末端塩素原子または末端水素原子でない場合には強いテロゲンではない。同様に、若干の実施例はパーフルオロカーボン溶媒を使用しているが、ここでは、溶媒がパーフルオロカーボンがそうであると考えられているように「温室効果」を増加させないことが好ましい。好ましくは、溶媒は毒性が低いものであるが、この点では多くのパーフルオロカーボンが不満足であろう。適当な溶媒には、パーフルオロアルカンまたはパーフルオロシクロアルカン、たとえばパーフルオロヘプタンもしくはパーフルオロジメチルシクロブタン、またはこれらの混合物が含まれ得る。

【0024】選択される開始剤は実質的に非テロゲン性のものでなければならない、好ましくは高度にフッ素化さ

\* F E 対共重合単量体のモル比に直接に依存する。以下の表は、TFE 対共重合単量体のモル比と問題の 2 種のスルホン酸共重合体から形成された重合体の当量重量との一般的な関係を記述するものである：

# 当量重量

TFE：A TFE：B

650 490  
800 640  
900 740  
1000 840

れているもの、または過フッ素化されているものである。この開始剤は、重合容器内の反応混合物に可溶でなければならない。TFE の溶液共重合に適した一般的な開始剤は、過酸化パーフルオロプロピオニル (CF<sub>3</sub>COO-)<sub>2</sub>O である。この重合開始剤はまた、有機溶媒の使用を伴う、もしくはこれを使用しないペロキシ化合物、アゾ化合物、紫外線およびイオン化放射線、またはこれらの組合わせであってもよい。

20 【0025】全ての遊離基重合にけると同様に、反応温度は選択した開始剤の半減期を考慮して選択しなければならない。本件方法に関する反応温度は約 35℃ ないし 60℃、好ましくは約 45℃ である。反応圧力は厳密なものではなく、一般には TFE 対共重合単量体の比を制御するために使用される。

【0026】重合容器中での共重合単量体濃度は TFE 濃度（圧力）に関連する。反応混合物中での TFE 対共重合単量体の比は、生成した重合体中で所望の TFE 対共重合単量体比が得られるように選択しなければならない。さらに、反応器内の共重合単量体の濃度および TFE の濃度（圧力）は生成する重合体の当量重量を究極的に決定する。2 種の単量体の高い濃度が一般には生成する重合体の当量重量の増加（すなわち、所望の熔融流動性の減少）の原因となるが、2 種の単量体の高い濃度はまた、反応速度と発熱速度とを増加させるであろう。

【0027】共重合単量体（A）を用いる重合に関しては、共重合単量体（A）の濃度は好ましくは反応器に供給する（A）プラス溶媒の全重量の 30 - 100 % である。共重合単量体（B）を用いる重合に関しては、共重合単量体（B）の濃度は好ましくは反応器に供給する（B）プラス溶媒の全重量の 40 - 100 % である。反応器に供給する共重合単量体プラス溶媒の全重量中の共重合単量体の濃度を表現する目的には、開始剤とともに反応器に供給する溶媒の量は無視し、0 と考える。30 % より低い（A）の濃度は望ましくないほど低い当量重量の生成物を与える。高い百分率の、特に 100 %（すなわち塊状重合）の共重合単量体は高い反応速度の原因となり、結果的に熱除去の問題を生ずる。この場合には、反応器は低温の冷却剤、大きな熱交換面積等とともに

に使用しなければならない。重合反応の発熱の制御の失敗は、共重合体の収率を低下させる結果を生じ得る。TFE の濃度は、所望の重合体中の TFE 対共重合単量体比と得られる共重合体の当量重量とを達成するように選択する。TFE の濃度（圧力）が低過ぎるならば TFE 対共重合単量体比も低過ぎるであろうし、重合速度も望ましくないほど遅いであろう。TFE の濃度が高過ぎるならば TFE 対共重合単量体比も高過ぎるであろうし、上記のものと同様に、高い重合速度が熱除去を困難にする原因となり得る。適当な TFE 圧は好ましくは 280 - 1100 kPa、最も好ましくは 400 - 800 kPa である。

【0028】重合容器は好ましくは擾乱容器であり、不活性材料製の構造のものでなければならない。酸素は好ましくは重合前に容器から除去する。有利なことに、共重合に使用する前の TFE の単独重合用の容器を使用することも可能である。

【0029】重合はバッチ様式も連続様式も、また容器が充填するまでのバッチ連続様式も可能である。生成物の均一性と生産性を最大にするためには全連続重合が好ましいが、バッチ重合は多くの場合経費が高まず、特にスルホン酸フルオロ重合体の小規模生産にはより便利である。しかし、スルホン酸フルオロ重合体の組成の変動（不均一な分子量および当量重量）を生じ得る過剰の単量体転化を避けるよう、注意を払わなければならない。バッチ重合反応は、通常は全てのフルオロスルホン共重合単量体反応剤を反応器に負荷し、ついで TFE の供給を一定圧下で維持することにより実行する。

【0030】フルオロスルホン単量体のスルホン酸フルオロ重合体への転化率は 50 ないし 60 パーセントの、特に 80 ないし 90 パーセントの転化率レベルを超えて、反応の後半部分において形成される、より高い当量重量のスルホン酸フルオロ重合体に導くことができる。反応中に共重合単量体の圧力が低下するならば、望ましくないほど低い当量重量を有するスルホン酸フルオロ重合体分画が生じ得る。一定の温度および圧力に達するための過剰に長い立ち上がり時間も、一定でない当量重量のスルホン酸フルオロ重合体を生ずる結果となり得る。一般に、重合反応の全体を通じて一定条件を維持すべきである。加えて、スラリー中の重合体の重量パーセントは、擾乱を維持するために好ましくは < 15 % であるべきである。

【0031】本件重合生成物は、過剰の TFE をフラッシュ排出して単離することができる。その後、過剰の TFE、溶媒および共重合単量体を再循環させることも可能であり、これに替えて、未転化の溶媒および共重合単量体を蒸留除去することも可能である。一つの選択肢においては、溶媒を用いて未転化の共重合単量体を重合体から洗浄し、ついで、この溶媒と共重合単量体とを再循環用に分離する。重合とフィルムまたは膜の所望の

形状への加工とののちのフルオロスルホニルのイオン形状への転化には加水分解が必要である。この加水分解は種々の方法で行うことができるが、通常は、水中の、または水と有機溶媒、たとえばアルコールとの混合物中の苛性ソーダまたは炭酸カリの使用を包含する。ここでは、スルホン化フルオロカーボンのペンダント基は  $-SO_3^-Na^+$  形状である。Na<sup>+</sup> 以外のカチオン（たとえば H<sup>+</sup> または K<sup>+</sup>）は、それが実際であるならば、Na<sup>+</sup> に置き換えることができる。

【0032】共重合体の強度を測定するためには熔融流動性を測定する。本件明細書中で、また特許請求の範囲で言う熔融流動性は、カスタムサイエンティフィックインストルメンツ（Custom Scientific Instruments of Whippany, New Jersey, U.S.A.）製のメルトインデクサー中で 10 分間に押し出される重合体の重量を測定して決定する。メルトインデクサーの変量は以下のようなものである：ピストン直径 0.373 インチ；ピストン負荷 1200 グラム；オリフィス長 0.315 インチおよびオリフィス直径 0.0825 インチ。熔融指数はまた、当該技術で公知の他の同等の装置で測定することもできる。この試験は重合体を抽出することなく実行する。

【0033】生成物が高過ぎる熔融流動性を有するならば、生成物の大部分または全部を重合溶媒のような溶媒で抽出して、熔融指数を低下させているオリゴマー（低分子量の重合体）を除去することができる。抽出は、高い TFE 対共重合単量体比では一般に不必要である。

【0034】本発明記載のスルホン酸フルオロ重合体は、その分子量が先行技術のスルホン酸フルオロ重合体の分子量より均一（分子対分子）であるために、驚くほど良好な物理的性質を有していると考えられる。同一の理由から、本発明記載のスルホン酸フルオロ重合体からは驚くほど高い電流効率を有する電気分解用の膜が製造される。

【0035】スルホン酸フルオロ重合体の分子量および分子量分布が、スルホン酸フルオロ重合体が水または他の極性媒体に暴露された場合に膨潤する程度においても、ある役割を果たしていると考えられる。低い当量重量のスルホン酸フルオロ重合体分画がスルホン酸フルオロ重合体を可塑化し、膨潤を増加させると考えられる。より低い当量重量のスルホン酸フルオロ重合体分画はまた、十分低い当量重量で生ずる非線形膨潤のために、与えられた当量重量のスルホン酸フルオロ重合体に関して測定してスルホン酸フルオロ重合体の膨潤を歪ませると考えられる。

【0036】本件生成物は、良好な電気伝導度を維持しながら先行技術の共重合体の粘着性と高い水分吸収量とを持たない、強力な、耐久性のあるフィルムまたは膜に押し出し成形することができる。本発明記載のフルオロ重合体膜は、他のフルオロ重合体とラミネートしてラミネート複合フィルムを形成させることができる、たとえ

ば、本件膜はカルボキシルのイオン交換活性基を含有するフルオロ重合体フィルムとラミネートさせることができる。この種の他のフィルムおよびラミネート技術は当該技術で周知されている。

【0037】

【実施例】室温で、1 リットルのステンレススチール製のオートクレーブに 600 g の共重合単量体 A と 1 ml の過酸化パーフルオロプロピオニルの 6 % 溶液とを装入する。ある場合には、溶媒 (F-113 または HFP 二量体) を添加する。このオートクレーブを窒素で、ついで TFE でバージし、最後に TFE で加圧する。ついで、このオートクレーブを 45°C に加熱し、TFE 圧を調節した。3 時間後、このオートクレーブを冷却

\* し、脱気し、内容物を排出した。

【0038】溶媒と未反応の単量体とを最後には真空中で煮沸除去して、反応混合物から重合体を回収した。10 0°C で真空乾燥したのちに、重合体を秤量し、熔融流動性を測定する。

【0039】表 A は、種々の濃度の TFE と共重合単量体 A とから製造した重合体の当量重量と熔融流動性とを報告している。表に示すように、若干の反応は無溶媒で、その他のものは溶媒を用いて行った。

【0040】F-113 と特定した溶媒は 1,1,2-トリフルオロトリクロロエタンである。HFP 二量体と特定した溶媒はパーフルオロジメチルシクロブタンである。

【0041】

表 A

| 実施例 | TFE (kPa) | 共重合単量体 + 溶媒<br>中の共重合単量体の % | 溶媒      | EW   | MF (270°C) |
|-----|-----------|----------------------------|---------|------|------------|
| 1   | 585       | 100                        | —       | 670  | *          |
| 2   | 620       | 100                        | —       | 695  |            |
| 3   | 690       | 100                        | —       | 740  | 19         |
| 4   | 655       | 100                        | —       | 770  |            |
| 5   | 895       | 100                        | —       | 880  | 6          |
| 6   | 825       | 88                         | F-113   | 870  | 7          |
| 7   | 820       | 76                         | F-113   | 870  | 7          |
| 8   | 690       | 70                         | F-113   | 890  | 7.6        |
| 9   | 345       | 30                         | F-113   | 850  | 30         |
| 10  | 380       | 30                         | F-113   | 900  | 18         |
| 11  | 390       | 30                         | F-113   | 990  | 1.5        |
| 12  | 58        | 30                         | F-113   | 1030 | 0.9        |
| 13  | 60        | 30                         | F-113   | 1010 | 0.9        |
| 14  | 60        | 30                         | HFP 二量体 | 850  | 36         |
| 15  | 65        | 30                         | HFP 二量体 | 920  | 6          |
| 16  | 70        | 30                         | HFP 二量体 | 928  | 4.5        |
| 17  | 80        | 30                         | HFP 二量体 | 1088 | 0.1        |

\* 測定不可能なほど高い

本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

【0042】1. テトラフルオロエチレン ("TFE") と式中の n が 0 または 1 である式  $CF_n = CFO(CF_2CF_2(CF_2)_nO)_mCF_2CF_2SO_2F$  を有する共重合単量体との、非テロゲン性溶媒中での、0 - 70 重量パーセントの溶媒と可溶性開始剤との存在下における、上記の開始剤の分解に適した温度における、TFE と共重合単量体とを約 280 - 1100 kPa の範囲の TFE 圧で擾乱する、2.1:1 ないし 5.6:1 の TFE 対共重合単量体比を有する非水共重合工程を含むフッ素化重合体の製造方法。

【0043】2. 上記の共重合単量体が  $n = 1$  であることを特徴とする 1 記載の方法。

3. 溶媒の重量パーセントが 0 であることを特徴とする 1 記載の方法。

【0044】4. 上記の共重合体が 270°C において 3

0 g/10 分未満の熔融流動性を有することを特徴とする 1 記載の方法。

【0045】5. 上記の共重合体が 270°C において 20 g/10 分未満の熔融流動性を有することを特徴とする 4 記載の方法。

【0046】6. 上記の TFE 圧が 400 - 800 kPa であることを特徴とする 1 記載の方法。

7. 上記の開始剤がベルオキシ化合物であることを特徴とする 1 記載の方法。

8. 上記の溶媒が 1,1,2-トリフルオロトリクロロエタンまたはパーフルオロジメチルシクロブタンであることを特徴とする 1 記載の方法。

【0047】9. 3.6:1 ないし 5.6:1 の TFE 対共重合単量体比と 270°C において 30 g/10 分未満の熔融流動性とを有する TFE と式  $CF_n = CFOCF_2CF_2(CF_2)_mOCF_2CF_2SO_2F$  を有する共重合単量体

との共重合体。

【0048】10. 上記の熔融流動性が 270°C において 20 g/10 分未満であることを特徴とする 9 記載の共重合体。

【0049】11. 3.0:1 ないし 4.6:1 の TFE 対共重合単量体比と 270°C において 30 g/10 分未満の熔融流動性とを有する TFE と式  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2$

$\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  を有する共重合単量体との共重合体。

【0050】12. 上記の熔融流動性が 270°C において 20 g/10 分未満であることを特徴とする 11 記載の方法。

【0051】13. 1 記載の方法により製造した共重合体。